

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juli 2003 (24.07.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/059856 A3**

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 51/25, 45/35, 57/04, 49/08

(74) Anwalt: HERZOG, Martin; PATENTANWÄLTE  
KAHLHÖFER NEUMANN HERZOG FIESSER, Karl-  
strasse 76, 40210 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00407

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Januar 2003 (16.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 01 783.2 17. Januar 2002 (17.01.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG [DE/DE]; Bäckerpfad 25, 47805 Krefeld (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BUB, Günther [DE/DE]; Kampstrasse 94, 45772 Marl (DE). FORNIKA, Roland [DE/DE]; Sebastian-Bach-Strasse 22, 48249 Dülmen (DE). FISCHER, Berthold [DE/DE]; Von-Waldthausen Strasse 208, 44628 Herne (DE). GUSCHIN, Dimitrii [DE/DE]; Schlägelstrasse 37, 44799 Bochum (DE). MEYER, Torsten [DE/DE]; Kolpingstrasse 5, 44575 Castrop/Rauxel (DE). SHELDRIK, William [DE/DE]; Rosspfad 22, 40489 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

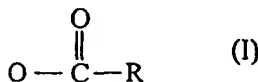
— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 18. Dezember 2003

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE OXIDATION OF UNSATURATED HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR OXIDATION UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE



(57) Abstract: The invention relates to a method for the oxidation of unsaturated hydrocarbons, whereby an unsaturated hydrocarbon, an oxygen-comprising oxidation agent, a catalytic palladium complex, comprising a ligand of formula (I) where R = a saturated halogenated alkyl group with 1 to 20 C atoms and optional adjuncts are brought together in a liquid phase based on (a1) 10 to 100 wt. % of a protic polar solvent and (a2) 0 to 90 wt. % of an aprotic polar solvent, whereby the sum of the components (a1) and (a2) is 100 wt. %, at a temperature in a range from 30 to 300°C and a pressure in a range from 1 to

200 bar, such as to give a liquid phase containing hydrocarbons comprising oxygen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, ein sauerstoffhaltiges Oxidationsmittel, ein Palladiumkomplex als Katalysator umfassend einen Liganden der Formel (I) worin R ein gesättigter, halogenerter Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen ist, und gegebenenfalls Hilfsstoffe in einer flüssigen Phase basierend auf (a1) 10 bis 100 Gew.-% eines protischen, polaren Lösungsmittels sowie (a2) 0 bis 90 Gew.-% eines aprotischen, polaren Lösungsmittels, wobei die Summe der Komponenten (a1) und (a2) 100 Gew.-% beträgt, bei einer Temperatur in einem Bereich von 30 bis 300°C und einem Druck in einem Bereich von 1 bis 200 bar miteinander in Kontakt gebracht werden, so dass eine flüssige Phase beinhaltend sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe erhalten wird.

WO 03/059856 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 03/00407

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. E. MCMURRY: "A method for the allylic oxidation of olefins" TETRAHEDRON LETTERS, vol. 25, no. 38, 1984, pages 4187-4190, XP002245213 OXFORD GB the whole document ----	1,14
A	EP 0 145 467 A (SUN TECH) 19 June 1985 (1985-06-19) cited in the application claims; examples -----	1-4,14, 15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00407

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4738943	A	19-04-1988	US 4847421 A 11-07-1989
US 4720474	A	19-01-1988	AU 6375286 A 07-04-1987
		BR 8606883 A 03-11-1987	
		CA 1268166 A1 24-04-1990	
		CN 86106266 A ,B 08-04-1987	
		CN 1046890 A 14-11-1990	
		DK 262387 A 22-05-1987	
		EP 0238633 A1 30-09-1987	
		FI 872275 A 22-05-1987	
		IL 80091 A 30-06-1991	
		IN 168521 A1 20-04-1991	
		JP 63500923 T 07-04-1988	
		NO 872167 A 15-07-1987	
		WO 8701615 A1 26-03-1987	
		US 4853357 A 01-08-1989	
		US 4723041 A 02-02-1988	
		ZA 8606653 A 29-07-1987	
US 4310704	A	12-01-1982	FR 2444660 A1 18-07-1980
		FR 2446271 A1 08-08-1980	
		FR 2469392 A2 22-05-1981	
		BE 880564 A1 12-06-1980	
		CH 643226 A5 30-05-1984	
		DE 2949847 A1 03-07-1980	
		GB 2037768 A ,B 16-07-1980	
		IT 1126576 B 21-05-1986	
		JP 1442939 C 08-06-1988	
		JP 55092333 A 12-07-1980	
		JP 62049257 B 19-10-1987	
		US 4379942 A 12-04-1983	
EP 145467	A	19-06-1985	CA 1234797 A1 05-04-1988
		DE 3476796 D1 30-03-1989	
		EP 0145467 A2 19-06-1985	
		JP 5010976 B 12-02-1993	
		JP 60139341 A 24-07-1985	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00407

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C51/25 C07C45/35 C07C57/04 C07C49/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 738 943 A (J. VASILEVSKIS) 19. April 1988 (1988-04-19) Spalte 6, Zeile 42 - Zeile 54; Beispiele I, XIV, XV, XVI; Tabellen 1,3 ---	2,5,6
X	US 4 720 474 A (J. VASILEVSKIS) 10. Januar 1988 (1988-01-10) Beispiele XXVII-XXXII, XXXIV, XXXVII ---	2,5,6
X	US 4 310 704 A (H. MIMOUN) 12. Januar 1982 (1982-01-12) Beispiele 1,21-28 ---	2,5,6,8
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. Juni 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	J. E. MCMURRY: "A method for the allylic oxidation of olefins" TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 25, Nr. 38, 1984, Seiten 4187-4190, XP002245213 OXFORD GB das ganze Dokument ----	1,14
A	EP 0 145 467 A (SUN TECH) 19. Juni 1985 (1985-06-19) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-4,14, 15

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00407

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4738943 A	19-04-1988	US 4847421 A	11-07-1989
US 4720474 A	19-01-1988	AU 6375286 A	07-04-1987
		BR 8606883 A	03-11-1987
		CA 1268166 A1	24-04-1990
		CN 86106266 A , B	08-04-1987
		CN 1046890 A	14-11-1990
		DK 262387 A	22-05-1987
		EP 0238633 A1	30-09-1987
		FI 872275 A	22-05-1987
		IL 80091 A	30-06-1991
		IN 168521 A1	20-04-1991
		JP 63500923 T	07-04-1988
		NO 872167 A	15-07-1987
		WO 8701615 A1	26-03-1987
		US 4853357 A	01-08-1989
		US 4723041 A	02-02-1988
		ZA 8606653 A	29-07-1987
US 4310704 A	12-01-1982	FR 2444660 A1	18-07-1980
		FR 2446271 A1	08-08-1980
		FR 2469392 A2	22-05-1981
		BE 880564 A1	12-06-1980
		CH 643226 A5	30-05-1984
		DE 2949847 A1	03-07-1980
		GB 2037768 A , B	16-07-1980
		IT 1126576 B	21-05-1986
		JP 1442939 C	08-06-1988
		JP 55092333 A	12-07-1980
		JP 62049257 B	19-10-1987
		US 4379942 A	12-04-1983
EP 145467 A	19-06-1985	CA 1234797 A1	05-04-1988
		DE 3476796 D1	30-03-1989
		EP 0145467 A2	19-06-1985
		JP 5010976 B	12-02-1993
		JP 60139341 A	24-07-1985